

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Carbamoyl-imidazolidinone and carbamoyl imidazolidine thiones - used for stabilising org. matls. pref. polyolefins against light

Patent Assignee: CIBA GEIGY AG

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|------|--------|------|
| DE 2500313 | A | 19750717 | | | | 197530 | B |
| BE 824266 | A | 19750710 | | | | 197530 | |
| NL 7500271 | A | 19750715 | | | | 197531 | |
| FR 2257583 | A | 19750912 | | | | 197544 | |
| JP 50123746 | A | 19750929 | | | | 197548 | |
| US 3956310 | A | 19760511 | | | | 197621 | |
| GB 1441998 | A | 19760707 | | | | 197628 | |
| CH 606226 | A | 19781031 | | | | 197848 | |
| IT 1030969 | B | 19790410 | | | | 197927 | |

Priority Applications (Number Kind Date): GB 741550 A (19740112)

Abstract:

DE 2500313 A

New N-carbamoyl-imidazolidinones and -imidazolidine thiones of formula (I) (where n is 1 or 2; Y is O, H or 1-4C alkyl; Z is O or S; if n = 1, R1 is 1-20C hydrocarbyl and if n = 2, R1 is 2-20C substd. hydrocarbyl) or their salts, pref. a phosphate, carbonate, sulphate, chloride, acetate, stearate, maleate, citrate, tartrate, oxalate, benzoate or substd. carbamate are used for stabilising organic materials including polyolefins against decompns. by light and UV radiation.

The colour-properties of the stabilised polyolefins are not impaired.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1399980

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 25 00 313 A

Behördenbesitz

⑪

Offenlegungsschrift 25 00 313

⑫

Aktenzeichen: P 25 00 313.8

⑬

Anmeldetag: 7. 1. 75

⑭

Offenlegungstag: 17. 7. 75

⑳

Unionspriorität:

②② ③③ ③①

12. 1. 74 Großbritannien 1550-74

⑤④

Bezeichnung: Chemische Verbindungen

⑦①

Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑦④

Vertreter: Dinne, E., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Patentanw., 2800 Bremen

⑦②

Erfinder: Chalmers, Alexander Michael, Dr., Cheadle Hulme, Cheadle, Cheshire (Großbritannien)

DT 25 00 313 A1

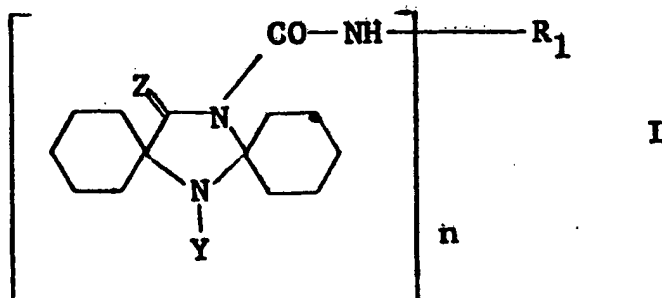
Case 3-9221/MA 1567

Deutschland

DI. F. 11. 1960 DINNE
 11. 11. 1960 ALT
 11. 11. 1960 N
 UHLANDSTRASSE 28

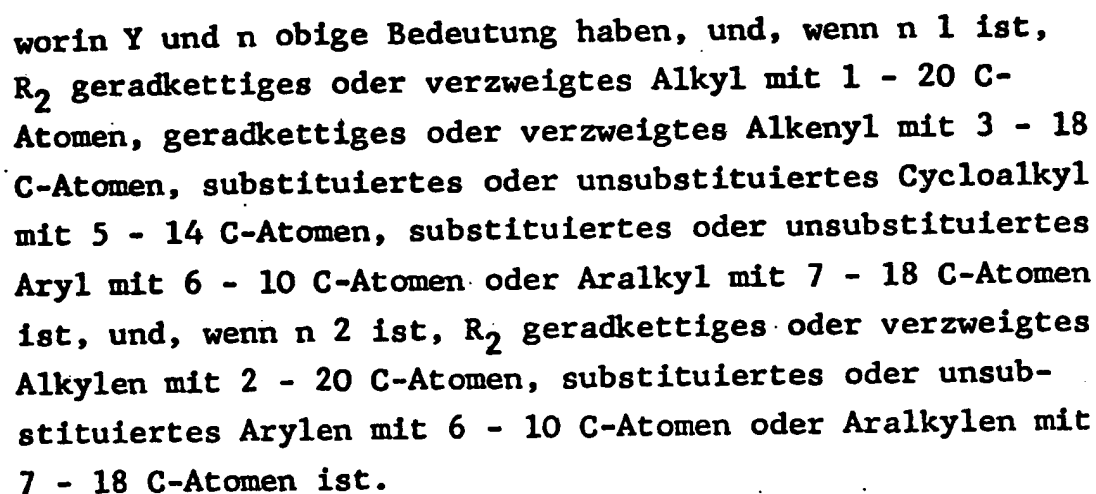
Chemische Verbindungen

Die Erfindung betrifft neue chemische Verbindungen, nämlich neue N-Carbamoyl-imidazolidinone und -imidazolidinthione, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Stabilisatoren für organisches Material. Es sind dies Verbindungen der Formel



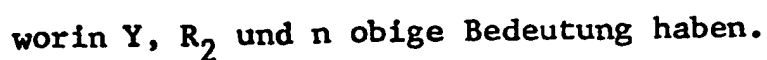
und ihre Salze, worin n 1 oder 2 ist, Y $\overset{\circ}{O}$, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen ist, Z $\overset{\circ}{O}$ oder S ist, und, wenn n 1 ist, R_1 ein substituiertes oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II



Geeignete Substituenten an Cycloalkyl oder Aryl
R₂ sind Halogen oder Alkyl mit 1 - 12 C-Atomen, oder Alkoxy
mit 1 - 4 C-Atomen.

Verbindungen der Formel III



Beispiele für Y sind neben Wasserstoff und $\overset{\circ}{\text{O}}$ Methyl, Aethyl, n-Propyl und n-Butyl.

Bevorzugt ist Y Wasserstoff.

Für n gleich 1, sind Beispiele für R_1 und R_2 in Formel I, II und III Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, 2-Aethylpentyl, 2-Methylpentyl, n-Octyl, 2,2,4-Trimethylpentyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl, Allyl, n-Decenyl, Oleyl, n-Octadecenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, t-Butyl-cyclohexyl, t-Octyl-cyclohexyl, Cyclododecenyl, 1- oder 2-Perhydronaphthyl, Adamantyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, β -Cyclohexyläthyl, Phenyl, o-, m- und p-Tolyl, 2,4- oder 2,6-Xylol, Mesityl, p-Chlorphenyl, 3-Chlor-p-tolyl, o-Aethylphenyl, p-t-Butylphenyl, 2,3- oder 2,5-Dichlorphenyl, 2,4- oder 2,5-Dimethoxy-phenyl, α - oder β -Naphthyl, p-n-Octylphenyl und p-n-Dodecylphenyl.

Bevorzugt sind als einwertige Reste R_1 und R_2 Alkyl, wie Methyl, Aethyl, Isopropyl, sec.-Butyl, 2-Aethylhexyl, n-Dodecyl und n-Octadecyl, Aryl, insbesondere Phenyl und Aralkyl, insbesondere mit 7 - 12 C-Atomen, wie Benzyl.

Ist n 2, sind R_1 und R_2 z.B. 1,2-Aethylen, 1,4-n-Butylen, 1,6-n-Hexylen, 2,2,4-Trimethyl-1,6-n-hexylen, 1,10-n-Decylen, 1,20-n-Eicosylen, 2,4-Tolylen, 4,4'-Diphenylenmethan oder 4,4'-Diphenylen-1'',6''-n-hexyl.

Bevorzugte zweiwertige Reste R_1 und R_2 sind Alkylen mit 2 - 6 C-Atomen und Aralkylen mit 7 - 13 C-Atomen, und Arylen mit 6 - 12 C-Atomen, wie Phenylen und Naphthylen, Biphenyl und Diphenylenmethan.

Beispiele für Salze der Verbindungen der Formel I sind Salze von anorganischen Säuren wie Phosphate, Carbonate, Sulphate, Chloride und Salze von organischen Säuren, wie Acetate, Stearate, Maleate, Citrate, Tartrate, Oxalate, Benzoate und substituierte Carbaminsäuren.

Beispiele für Carbamoylimidazoline der Formel I sind:

- 14-Methylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-Aethyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-n-Propyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-Isopropyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on
- 14-n-Butyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on
- 14-n-Hexyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-(2'-Aethylhexyl)-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 14-n-Dodecyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on,
- 14-n-Eicosyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on,
- 14-Allyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-n-Decenyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on,
- 14-n-Octadecenyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on,
- 14-Cyclopentyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on,
- 14-Cyclohexyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on,
- 14-Cyclododecyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)penta-decan-15-on,

- 14-Phenyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-(2',4'-Dimethoxyphenyl)-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-p-Chlorphenyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-o-Tolyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-(2',4'-Xylyl)-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 14- α -Naphthyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 14-p-t-Butylphenyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 14-p-n-Dodecylphenyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 7-Methyl-14-methyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 7-Oxyl-14-phenyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 7-n-Butyl-14-ethylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 7-n-Propyl-14-o-tolyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 7-sec-Butyl-14-cyclohexyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 7-Isopropyl-14-cycloheptylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- 7-sec-Butyl-14-n-hexyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- 7-Oxyl-14-n-decyl-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on,
- Aethan-1',2'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on),
- n-Hexan-1',6'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on),
- 2',2',4'-Trimethylhexan-1',6'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,
- n-Eicosan-1',20'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on),

Tolylen-2',4'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on),

Diphenylen-methan-4',4''-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on),

(p,p-Diphenylenhexan-1',6')-4'',4'''-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on),

1-(15'-Oxo-7',14'-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecyl-14'-carbonylamino)-3,5,5-trimethyl-3-(15''-oxo-7'',14''-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecyl-4''-carbonyl-amino-methylen)-cyclohexan,

Aethyl-1',2'-bis-(14-carbamoyl-7-oxyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on),

N-Hexyl-1',6'-bis-(14-carbamoyl-7-n-butyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on),

Diphenylenmethan-4',4''-bis-(14-carbamoyl-7-sec-butyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on),

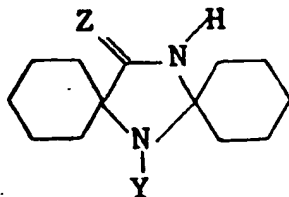
Tolylen-2',4'-bis-(14-carbamoyl-7-n-propyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on),

Naphthylen-1',5'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on),

3,3'-Dimethoxybiphenyl-4,4'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on).

Die den obigen entsprechenden Verbindungen mit Schwefel in 15-Stellung sind ebenfalls Beispiele für Verbindungen der Formel I.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 7,14-Diaza-dispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on oder 7,14-Diaza-dispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion der Formel



IV

worin Z und Y obige Bedeutung haben, mit einem Isocyanat

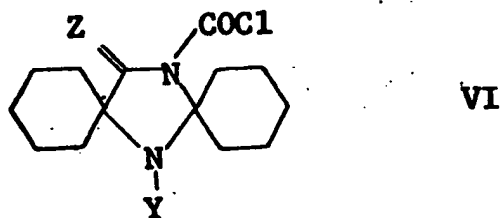
der Formel



umsetzt, worin R_1 und n obige Bedeutung haben.

Die Reaktion kann geeignet in einem Lösungsmittel durchgeführt werden, das gegenüber den Reaktanten inert ist, z.B. Benzol, Toluol, Cyclohexan oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base, wie 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan. Die Reaktion kann bei Rückflusstemperatur der Mischung durchgeführt werden, obgleich auch niedrigere Temperaturen verwendet werden können, falls erwünscht.

Die Erfindung betrifft auch ein zweites Verfahren, in zweiter Linie, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV gemäss oben mit Phosgen umsetzt und eine Verbindung der Formel



erhält, worin Y und Z obige Bedeutung haben, die dann mit einem Amin $R_1(NH_2)_n$ umgesetzt wird, worin R_1 und n obige Bedeutung haben. Bevorzugt wird die Reaktion in einem gegenüber den Reaktanten inerten Lösungsmittel durchgeführt.

Die Erfindung betrifft ein weiteres Verfahren zur

Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin Y ungleich Wasserstoff ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine entsprechende Verbindung der Formel I mit Y gleich Wasserstoff mit einer Verbindung umsetzt, die den Wasserstoff am N-Atom durch Y ersetzen kann.

So kann z.B. die N-Substitution mittels eines Alkylierungsmittels durchgeführt werden, wie ein Alkylhalid.

Alternativ kann die N-Substitution gemäss Leuckart-Wallach mit Ameisensäure und dem entsprechenden Aldehyd oder Keton durchgeführt werden. Z.B. kann die entsprechende NH-Verbindung mit Ameisensäure und Formaldehyd zu der N-Methyl-Verbindung umgesetzt werden.

Zur Herstellung einer Verbindung der Formel I mit Y gleich O, wird die entsprechende Verbindung der Formel I mit Y gleich Wasserstoff mit einem Peroxid oxidiert, wie mit Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Gegenwart von Perwolframsäure, oder mit einer Persäure, wie Perameisensäure oder Peressigsäure. Gemäss einer Modifikation dieser Oxidation kann das Ausgangsmaterial die entsprechende N-Niederalkyl-Verbindung sein, anstelle der NH-Verbindung der Formel I.

Die Verbindungen der Formel IV sind bekannt und können nach Methoden hergestellt werden, die in der Literatur beschrieben sind, wie von W.E. Noland, R.J. Sundberg und M.L. Michaelson, Journal of Organic Chemistry 28 3576 (1963) (für Z gleich O) und J.D. Christian, Journal of Organic Chemistry 22 296 (1957), und F. Asinger et al Monatshefte für Chemie 98 (5) 1832 (1967) (für Z gleich S).

Die Erfindung betrifft ferner eine Mischung aus einem organischen Material und als Stabilisator, einer kleineren Menge einer Verbindung der Formel I gemäss oben.

Verbindungen der Formel I geben Polyolefinen ein aussergewöhnlich hohes Mass an Stabilität gegenüber Zersetzung durch UV-Bestrahlung oder Hitze. Zudem wird diese Verbesserung der Stabilität erreicht, ohne die Farbeigenschaften der behandelten Polyolefine zu beeinträchtigen. Die erfindungsgemässen Stabilisatoren geben insbesondere eine wirksame Licht und/oder Hitze-Stabilisation für niedrig- und hoch-dichtes Polyäthylen und Polypropylen und Polystyrol sowie für Polymere von Buten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1, 4-Methylhexen-1 und 4,4-Dimethylpenten-1, sowie für Co- und Ter-polymere von Olefinen, insbesondere von Äthylen oder Propylen.

Andere organische Stoffe, die einer Licht-Zersetzung unterliegen und deren Eigenschaften durch Einarbeiten einer Verbindung der Formel I verbessert werden, sind natürliche und synthetische Polymere, z.B. natürlicher oder synthetischer Gummi, letzterer einschliesslich z.B. Homo-, Co- und Terpolymere von Acrylnitril, Butadien und Styrol.

Spezifische synthetische Polymere sind Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Co-polymere, Polyvinylacetat sowie Kondensationspolymere abgeleitet von Äther, Ester- (abgeleitet von Carbonsäuren, Sulphonsäuren oder Kohlensäure), Amid- oder Urethan-Verbindungen, Polyvinylacetale, Polyacrylate wie Polymere

und Copolymere von Methylacrylat, Aethylacrylat, Methylmethacrylat und Aethylmethacrylat, Polyamide, Harnstoff-Formaldehyd und Melamin-Formaldehyd-Harze, Cellulose-Kunststoffe, wie Celluloseacetat, Cellulosebutyrat und Cellulose-nitrat. Einige dieser Polymeren können z.B. die Grundlage von Oberflächenüberzügen sein, wie Farben und Lacke mit Oel- oder Harz-Basis, wie ein Alkyd- oder Polyamid-Harz.

Die Menge an der Verbindung der Formel I, die in das organische Material eingearbeitet wird, um maximalen Schutz gegen Lichtabbau zu erzielen, variiert entsprechend den Eigenschaften des zu behandelnden organischen Materials und entsprechend der Intensität der Lichteinwirkung und deren Dauer. Für die meisten Anwendungen ist es jedoch ausreichend, die Verbindung der Formel I in Mengen von 0,01% - 5 % (Gewicht, bezogen auf das Gewicht von unbehandeltem organischem Material) zu verwenden, insbesondere 0,1 - 2 %.

Die Verbindungen der Formel I können in das polymere Material mittels beliebiger bekannter Methoden zum Compoundieren von Additiven mit einem Polymer eingearbeitet werden. Z.B. können die Verbindungen der Formel I und das Polymer in einem Intensivmischer compoundiert werden. Alternativ kann die Verbindung der Formel I als Lösung oder Aufschlämmung in einem geeigneten Lösungs- oder Dispergiermittel, z.B. einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Methanol, Aethanol oder Aceton, zu pulverförmigem Polymer gegeben werden, worauf das ganze intensiv in einem Mischer gemischt wird. Anschliessend wird das Lösungsmittel entfernt. Als weitere Alternative kann die Ver-

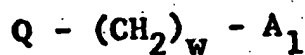
bindung der Formel I zu dem Polymer während dessen Herstellung gegeben werden, z.B. im Latex-Zustand in der Polymer-Produktion, um vorstabilisiertes Polymer zu erhalten.

Wenn erwünscht, kann die erfindungsgemäße Mischung ein oder mehrere weitere Additive enthalten, besonders solche, die in Polymer-Formulierungen verwendet werden, wie Antioxidantien vom Phenol- oder Amin-Typ, U.V.-Absorber und Lichtschutzmittel, Phosphit-Stabilisatoren, Peroxid-Zersetzer, Polyamid-Stabilisatoren, basische Co-Stabilisatoren, Polyvinyl-chlorid-Stabilisatoren, Nukleiermittel, Weichmacher, Schmiermittel, Emulgatoren, Antistatika, Flammenschutzmittel, Pigmente, Russ, Asbest, Glasfasern, Kaolin und Talk.

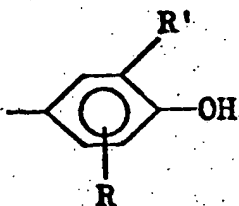
Die Erfindung betrifft damit auch binäre, tertiäre und Multi-Komponenten-Mischungen, enthaltend als Stabilisator eine Verbindung der Formel I zusammen mit einem oder mehreren funktionellen Additiv für Polymere.

Beispiele für geeignete Antioxidantien sind solche vom Typ der gehinderten Phenole, wie folgende:

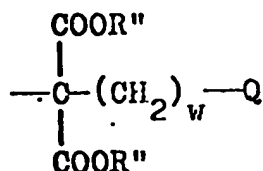
(1) Phenolische Verbindungen der Formel



worin Q



ist, $A_1 - CR(COOR'')_2$ oder



ist,

R Wasserstoff oder Niederalkyl mit 1-6 C-Atomen,

R' Niederalkyl mit 1-6 C-Atomen,

R'' Alkyl mit 6-24 C-Atomen, und

w eine ganze Zahl von 0-4 ist.

Beispiele dafür sind:

Di-n-octadecyl- α -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzyl)-malonat,

Di-n-octadecyl- α -(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat (Holl. Patent No. 6,711,199, 19.2.1968),

Di-n-octadecyl- α, α' -bis-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat (Holl. Patent No. 6,803,498, 18.9.1968).

(2) Phenolische Verbindungen der Formel



worin Q obige Bedeutung hat und R''' ein einwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 30 C-Atomen ist.

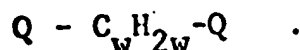
Beispiele dafür sind:

2,6-Di-t-butyl-p-cresol,

2-Methyl-4,6-di-t-butylphenol und dergl.,

2,6-Di-Octadecyl-p-cresol.

(3) Phenolische Verbindungen der Formel



worin Q und w obige Bedeutung haben.

Beispiele sind:

2,2'-Methylen-bis-(6-t-butyl-4-methylphenol),

2,2'-Methylen-bis-(6-t-butyl-4-äthylphenol),

4,4'-Butyliden-bis-(2,6-di-t-butylphenol),

2500313

4,4'-(2-Butyliden)-bis-(2-t-butyl-5-methylphenol),
 2,2'-Methylen-bis-[6-(2-t-methylcyclohexyl)-4-methylphenol],
 2,2'-Methylen-bis-(3-t-butyl-5-methylphenol),
 4,4'-Methylen-bis-(3,5-di-t-butylphenol),
 4,4'-Methylen-bis-(3-t-butyl-5-methylphenol),
 2,2'-Methylen-bis-(3-t-butyl-5-methylphenol) und
 dergl..

(4) Phenolische Verbindungen der Formel



worin Q und R''' obige Bedeutung haben.

Beispiel dafür sind:

2,5-Di-t-butylhydrochinon,
 2,6-Di-t-butylhydrochinon,
 2,5-Di-t-butyl-4-hydroxyanisol.

(5) Phenolische Verbindungen der Formel

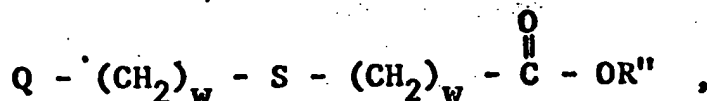


worin Q obige Bedeutung hat.

Beispiele dafür sind:

4,4'-Thiobis-(2-t-butyl-5-methylphenol),
 4,4'-Thiobis-(2-t-butyl-6-methylphenol),
 2,2'-Thiobis-(6-t-butyl-4-methylphenol),
 4,4'-Thiobis-(2-methyl-5-t-butylphenol).

(6) Phenolische Verbindungen der Formel



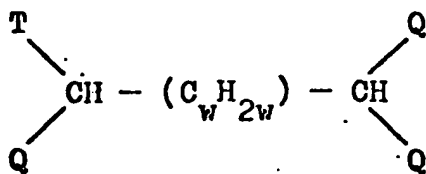
worin Q, R'' und w obige Bedeutung haben.

Beispiele dafür sind:

Octadecyl-(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzylthio)-acetat,
 Dodecyl-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylthio)-pro-
 pionat.

(7) Phenolische Verbindungen der Formel

509829/0951



worin

T Wasserstoff oder Q ist, und

w und Q wie oben angegeben ist.

Beispiele dafür sind:

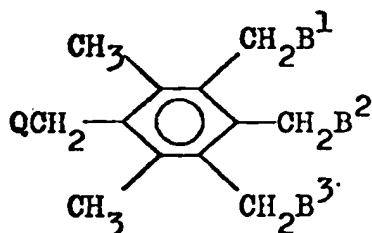
1,1,3-Tris-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

1,1,3-Tris-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-

butan,

1,1,5,5-Tetrakis-(3'-t-butyl-4'-hydroxy-6'-methylphenyl)-n-pentan.

(8) Phenolische Verbindungen der Formel



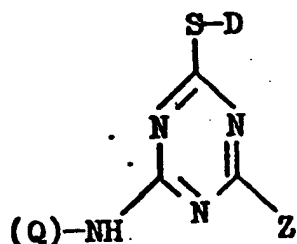
worin B¹, B² und B³ Wasserstoff, Methyl oder Q sind, vorausgesetzt, dass, wenn B¹ und B³ Q sind, B² Wasserstoff oder Methyl ist, und wenn B² Q ist, B¹ und B³ Wasserstoff oder Methyl sind.

Beispiele dafür sind:

1,4-Di-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol,

1,3,5-Tri-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol.

(9) Phenolische Verbindungen der Formel



worin Z NHQ, -S-D- oder -O-Q ist;

D Alkyl mit 4-18 C-Atomen oder $-(C_wH_{2w})-S-R''$ ist, und Q, R''' und w obige Bedeutung haben.

Beispiele dafür sind:

2,4-Bis-(n-octylthio)-6-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-anilin)-1,3,5-triazin,

6-(4-Hydroxy-3-methyl-5-t-butylanilino)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,

6-(4-Hydroxy-3,5-dimethylanilino)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,

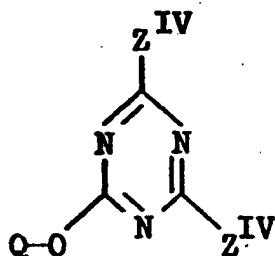
6-(4-Hydroxy-3,5-di-t-butylanilino)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,

6-(4-Hydroxy-3,5-di-t-butylanilino)-4-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-2-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,

2,4-Bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylanilino)-6-(n-octylthio)-1,3,5-triazin.

Diese phenolischen Triazin-Stabilisatoren sind ausführlich im US Patent 3,255,191 beschrieben.

(10) Phenolische Verbindungen der Formel



worin Z^{IV} -O-Q, -S-D oder $-S-(C_wH_{2w})-SD$ ist, Q, D und w obige Bedeutung haben und die Reste Z^{IV} unabhängig sind.

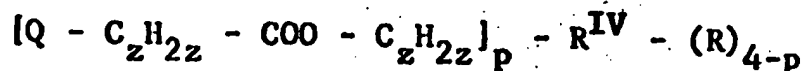
Beispiele dafür sind:

2,3-Bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)-6-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,
2,4,6-Tris-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-1,3,5-triazin,
6-(4-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-2,4-bis-(n-octylthioäthylthio)-1,3,5-triazin,
6-(4-Hydroxy-3-methylphenoxy)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,
6-(4-Hydroxy-3-t-butylphenoxy)-2,4-bis-(n-octylthioäthylthio)-1,3,5-triazin,
6-(4-Hydroxy-3-methyl-5-t-butylphenoxy)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,
2,4-Bis-(4-hydroxy-3-methyl-5-t-butylphenoxy)-6-(n-octylthio)-1,3,5-triazin,
2,4,6-Tris-(4-hydroxy-3-methyl-5-t-butylphenoxy)-1,3,5-triazin,
6-(4-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-2,4-bis-(n-octylthiopropylthio)-1,3,5-triazin,
6-(4-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-2,4-bis-(n-dodecylthioäthylthio)-1,3,5-triazin,
2,4-Bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-6-butylthio-1,3,5-triazin,
2,4-Bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-6-(n-octadecylthio)-1,3,5-triazin,
2,4-Bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-6-(n-dodecylthio)-1,3,5-triazin,
2,4-Bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-6-(n-octylthiopropylthio)-1,3,5-triazin,
2,4-Bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-6-(n-octylthioäthylthio)-1,3,5-triazin,
2,4-Bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenoxy)-6-(n-dodecylthioäthylthio)-1,3,5-triazin.

Die obigen phenolischen Triazin-Stabilisatoren

sind ausführlich im US Patent 3,255,191 beschrieben.

(11) Phenolische Verbindungen der Formel



worin p eine ganze Zahl von 2-4 ist, R^{IV} ein vierwertiges Radikal eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit 1-30 C-Atomen, eines aliphatischen Mono- oder Dithioäthers mit 1-30 C-Atomen, eines aliphatischen Mono- oder Diäthers mit 1-30 C-Atomen, und z ist eine ganze Zahl von 0-6, oder, wenn p 4 ist, R^{IV} Wasserstoff ist, und Q und R obige Bedeutung haben.

Beispiele dafür sind:

Unterklasse I

n-Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,

n-Octadecyl-2-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-acetat,

n-Octadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoat,

n-Hexyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylbenzoat,

n-Dodecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylbenzoat,

Neo-dodecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,

Dodecyl-β-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,

Aethyl-α-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-isobutyrat,

Octadecyl-α-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-isobutyrat,

Octadecyl-α-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-propionat.

Unterklasse II

2-(n-Octylthio)-äthyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoat,

2-(n-Octylthio)-äthyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-

phenylacetat,

2-(n-Octadecylthio)-äthyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phenylacetat,

2-(n-Octadecylthio)-äthyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoat,

2-(n-Octadecylthio)-äthyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat.

Unterklasse III

1,2-Propylen-glycol-bis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],

Aethylen-glycol-bis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],

Neopentylglycol-bis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],

Aethylen-glycol-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylacetat),

Glycerin-1-n-octadecanoat-2,3-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylacetat),

Pentaethylthritol-tetrakis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],

1,1,1-Trimethylol-äthan-tris-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,

1,2,3-Butantriol-tris-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],

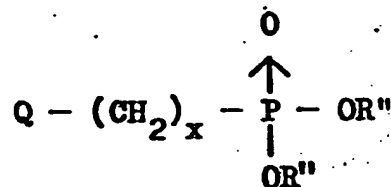
2-Hydroxyäthyl-7-(3-methyl-5-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-heptanoat,

2-Stearoyloxyäthyl-7-(3-methyl-5-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-heptanoat,

1,6-n-Hexandiol-bis[(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat].

Die obigen phenolischen Ester-Stabilisatoren der Unterklasse I, II und III sind ausführlicher im GB-Patent 1,103,144, 1,105,699 und 1,001,098 beschrieben.

(12) Phenolische Verbindungen der Formel



worin x eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist und Q und R'' obige Bedeutung haben.

Beispiele dafür sind:

Di-n-octadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,

Di-n-octadecyl-3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzylphosphonat,

Di-n-octadecyl-1-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-äthanphosphonat,

Di-n-tetradecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,

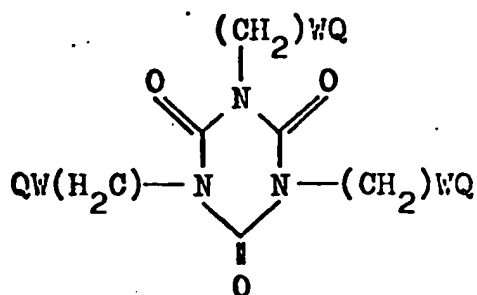
Di-n-hexydecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,

Di-n-decosyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,

Di-n-octadecyl-3,5-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat.

Die obigen di-(höher)-alkyl-phenolischen Phosphonate sind ausführlicher im US Patent 3,281,505 beschrieben.

(13) Phenolische Verbindungen der Formel



worin W und Q obige Bedeutung haben.

Beispiele dafür sind:

Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

Die obigen Hydroxyphenylalkenyl-isocyanurate sind ausführlicher im U.S. Patent 3,531,483 beschrieben.

Die obigen phenolischen Kohlenwasserstoff-Stabilisatoren sind bekannt und handelsüblich.

Ogleich alle obengenannten Antioxidantien in Kombination mit den erfindungsgemässen Lichtschutzmitteln geeignet sind, sind bevorzugte Antioxidantien die gehinderten Phenole der Gruppen 1, 8, 9, 10, 11, 12 und 13, besonders die der Gruppen 1, 9, 11, 12 und 13.

Weitere Beispiele der Antioxidantien sind solche der Aminoaryl-Serien, z.B. Anilin- und Naphthylamin-Derivate, sowie ihre heterocyclischen Derivate, wie:

Phenyl-1-naphthylamin,

Phenyl-2-naphthylamin,

N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin,

N,N'-Di-sec.butyl-p-phenylendiamin,

6-Aethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin,
 6-Dodecyl-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin,
 Mono- und Di-octyliminodibenzyl und
 polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin.

UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind z.B.:

- (a) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie
 5'-Methyl-, 3',5'-Di-t-butyl-, 5'-t-Butyl-, 5-Chlor-3',5'-
 di-t-butyl-, 5-Chlor-3'-t-butyl-5'-methyl-, 3'-sec.Butyl-5'-
 tert.butyl-, 3'-[α -Methylbenzyl]-5'-methyl-, 3'-[α -Methyl-
 benzyl]-5'-methyl-5-chlor-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-t-amyl-,
 3'-Methyl-5'-carbomethoxyäthyl-, 5-Chlor-3',5'-di-t-amyl-
 Derivate.
- (b) 2,4-Bis-(2'-hydroxyphenyl)-6-alkyl-S-triazine, z.B. die
 6-Aethyl- oder 6-Undecyl-Derivate.
- (c) 2-Hydroxybenzophenone, z.B. die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-,
 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-
 oder 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivative.
- (d) 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, z.B.
 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-hexyloxybenzoyl)-benzol,
 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-octoxybenzoyl)-benzol,
 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-dodecyloxybenzoyl)-benzol.
- (e) Arylester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren,
 wie Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoyl-
 resorcinol, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcinol, Benzoyl-
 resorcinol und 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-benzoesäure-2,4-
 Di-tert.butyl-phenyl-ester und -octadecyl-ester und -2-
 methyl-4,6-di-tert.butyl-phenyl-ester.

(f) Acrylate, z.B.

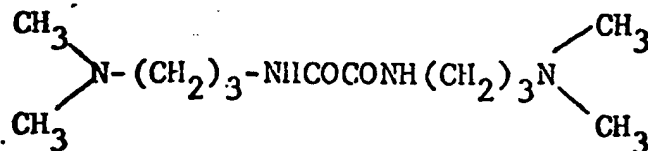
α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäure-äthyl oder
-iso-octyl-ester, α -Carbomethoxy-zimtsäure-methyl- oder
-butyl-ester und N-(β -Carbomethoxyvinyl)-2-methyl-indolin.

(g) Nickel-Verbindungen, wie Nickel-Komplexe von 2,2'-Thio-bis
(4-tert.octylphenol), (z.B. die 1:1 und 1:2-Komplexe,
gegebenenfalls mit anderen Liganden, wie n-Butylamin, Tri-
äthynolamin oder N-Cyclohexyl-diäthanolamin, Nickel-Komplexe
von Bis-(4-tert.octylphenyl)-sulphon, wie der 2:1-Komplex,
gegebenenfalls mit anderen Liganden, wie 2-Aethylcapron-
säure, Nickel-dibutyl-dibutyl-dithiocarbamate, Nickelsalze
von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzyl-phosphonsäure-mono-
alkyl-estern, wie der Methyl-, Äthyl- oder Butyl-Ester;
der Nickel-Komplex von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl- undecyl-
ketonoxim, und Nickel-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-benzoat,
und

(h) Oxalsäure-diamide, z.B.

4,4'-Diocetyloxyoxanilid,
2,2'-Diocetyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid,
2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid,
2-Aethoxy-5-tertiärbutyl-2'-äthyl-oxanilid,
2-Aethoxy-2'-äthyl-oxanilid,

Mischungen von o- und p-Methoxy- und Aethoxy-di-substituier-
ten Oxaniliden und der Verbindung der Formel



2500313

Phosphit - Stabilisatoren sind z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Trinonylphenylphosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphite, 3,9-Diisodecyloxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro-(5,5)-undecan und Tri-(4-hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)-phosphit.

Peroxid-Zersetzer für Polyolefine sind z.B. Ester von Säuren, z.B. die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecyl-Ester, Salze von Mercaptobenzimidazolen, wie das Zinksalz und Diphenylthioharnstoff.

Geeignete Polyamidstabilisatoren sind z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder weiteren Phosphorverbindungen und Salzen in Mangan-II.

Basische Co-Stabilisatoren sind z.B. Polyvinylpyrrolidon, Melamin, Benzoguanamin, Triallylcyanurat, Dicyandiamid, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie Kalziumstearat.

Polyvinylchlorid-Stabilisatoren sind z.B. Organozinn-Verbindungen, Organo-Bleiverbindungen und Ba/Cd-Salze von Fettsäuren.

Beispiele für Nukleiermittel sind 4-tert.Butyl-benzoesäure, Adipinsäure und Diphenylessigsäure.

Mit einer Verbindung der Formel I wird ein weiteres Additiv bevorzugt in einer Menge von 0.01 % - 5 % (Gewicht, bezogen auf das Gewicht des unbehandelten organischen Materials) verwendet.

In binären Kombinationen mit einem oder mehreren Antioxidantien wie oben beschrieben oder in ternären Kombinationen mit solchen Antioxidantien und U.V.-Absorbern wie oben beschrieben, sind die Verbindungen der Formel I sehr wirksam als Stabilisatoren von Polyolefin-Formulierungen.

Im folgenden finden sich einige Beispiele. Teile, Verhältnisse und % sind darin auf Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben. Gewichtsteile verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

11,1 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 2,9 Teile Methyl-isocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 80 Teilen trockenem Benzol werden unter Rückfluss 48 Stunden erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird aus Aethanol umkristallisiert und im Vakuum zu 9 Teilen 14-Methylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on getrocknet, F 98 - 100°C.

Elementaranalyse (Gewicht):

| | <u>Berechnet</u> für $C_{15}H_{25}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 64,60% | 64,64% |
| H | 9,00% | 9,19% |
| N | 15,00% | 15,00% |

Beispiel 2

5,55 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 2,97 Teile Phenyl-isocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden gerührt und unter Rückfluss 36 Stunden erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols unter vermindertem Druck wird der Rückstand aus Petroläther, Sdp. 60-80°C zu 4,50 Teilen 14-Phenylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on kristallisiert, F. 129 - 130°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{20}H_{27}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 70,37% | 70,24% |
| H | 7,97% | 8,18% |
| N | 12,30 | 12,05% |

Beispiel 3

5,5 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 2,1 Teile Hexamethylen-diisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan in 150 Teilen trockenem Benzol werden 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das feste Material wird in 150 Teilen Wasser 30 Minuten gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und aus Aethanol zu Hexan-1',6'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on) umkristallisiert, F. 164 - 165°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{34}H_{56}N_6O_4$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 66,67% | 66,28% |
| H | 9,13% | 9,36% |
| N | 13,73% | 13,32%. |

Beispiel 4

5,5 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 3,2 Teile n-Hexylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit 100 Teilen Wasser 24 Stunden gerührt. Dann wird 3mal mit 100 Teilen Chloroform extrahiert. Die Extrakte werden über Magnesiumsulphat getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt ein Öl, das bei 157°C/0,3 mm destilliert wird zu einer Flüssigkeit, 14-n-Hexylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on,

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{20}H_{35}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 68,73% | 68,78% |
| H | 10,09% | 9,79% |
| N | 12,02% | 11,91%. |

Beispiel 5

11,1 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 6,25 Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 125 Teilen trockenem Toluol werden 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Toluols unter vermindertem Druck wird der Rückstand gut mit siedendem Aethylalkohol gewaschen und zu 9.60 Teilen Diphenylmethan-4',4''-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on) getrocknet, F. 217 - 220°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{41}H_{54}N_6O_4$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 70,83% | 70,62% |
| H | 7,83% | 7,49% |
| N | 12,10% | 12,10%, |

Beispiel 6

11,1 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 6,88 Teile Cyclohexyl-isocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 150 Teilen trockenem Benzol werden 30 Stunden unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und filtriert, um N,N'-Dicyclohexylharnstoff zu entfernen. Das Benzolfiltrat wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird aus Petroleumäther, Sdp. 80 - 100°C, zu 2,60 Teilen 14-Cyclohexylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-

pentadecan-15-on kristallisiert, F 106 - 109°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{41}H_{54}N_6O_4$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 70,83% | 70,62% |
| H | 7,83% | 7,49% |
| N | 12,10% | 12,10% |

Beispiel 6

11,1 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 6,88 Teile Cyclohexylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 150 Teilen trockenem Benzol werden 30 Stunden unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und filtriert, um N,N'-Dicyclohexylharnstoff zu entfernen. Das Benzolfiltrat wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird aus Petroleumäther, Sdp. 80 - 100°C zu 2,60 Teilen 14-Cyclohexylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)-pentadecan-15-on kristallisiert, F, 106 - 109°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{20}H_{33}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 69,10% | 69,14% |
| H | 9,57% | 9,36% |
| N | 12,10% | 11,91% |

Beispiel 7

11,1 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 8,50 Teile 1-Naphthylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 125 Teilen trockenem Toluol werden 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Toluols unter vermindertem Druck wird der Rück-

stand 2mal aus Benzol zu 7,0 Teilen 14-Naphthylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on umkristallisiert, F 157 - 160°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{24}H_{29}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 73,62% | 73,58% |
| H | 7,46% | 7,44% |
| N | 10,74% | 10,53%. |

Beispiel 8

4,4 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 20 Teile Allylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird in 100 Teilen Wasser 12 Stunden gerührt. Dann wird mit Chloroform extrahiert. Die Extrakte werden mit Salzlösung gewaschen und über Magnesiumsulphat getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt ein Öl, das an einer Aluminiumoxid-Säule chromatographiert wird zu 14-Allylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{17}H_{27}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 66,85% | 66,55% |
| H | 8,91% | 8,88% |
| N | 13,76% | 13,64%. |

Beispiel 9

5,5 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 1,76 Teile Aethylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird in 100 Teilen Wasser 6 Stunden gerührt. 6,4 Teile Feststoff werden abfiltriert und 2mal aus Aethanol zu 14-Aethylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on als farblose Kristalle umkristallisiert, F. 185 - 188°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{16}H_{27}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 65,50% | 65,28% |
| H | 9,28% | 9,03% |

Beispiel 10

3,33 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-ol, 2,19 Teile p-Tolylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 150 Teilen trockenem Benzol werden 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Man erhält ein festes Material, das aus Aethanol zu 4,2 Teilen 14-p-Tolylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on als farblose Kristalle umkristallisiert wird, F. 136 - 138°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{21}H_{29}N_3O_2$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 70,96% | 71,10% |
| H | 8,22% | 7,96% |
| N | 11,82% | 11,56% |

Beispiel 11

5,5 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 3,84 Teile p-Chlorphenylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält ein festes Material, das 2mal aus Petroläther, Sdp. 60 - 80° zu 5,6 Teilen 14-p-Chlorphenylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on als farblose Nadeln umkristallisiert wird, F. 139 - 141°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{20}H_{26}N_3O_2Cl$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 63,91% | 63,85% |
| H | 6,92% | 7,21% |
| N | 11,19% | 11,10%. |

Beispiel 12

5,5 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 7,4 Teile n-Octadecylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird im Vakuum sublimiert, um unumgesetztes Lactam zu entfernen. Der Rückstand wird in 100 Teilen Aether gelöst und mit HCl-Gas behandelt. Ein farbloser Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet zu 14-n-Octadecylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on-Hydrochlorid, F. 121.5°- 123.5°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{32}H_{59}N_3O_2HCl$ | <u>Gefunden</u> |
|----|--|-----------------|
| C | 69,38% | 68,97% |
| H | 10,84% | 11,07% |
| N | 7,59% | 7,46% |
| Cl | 6,41% | 6,67% |

Beispiel 13

3,57 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion, 1,95 Teile Phenylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 90 Teilen trockenem Benzol werden 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird 2mal aus Aethylacetat zu 3,9 Teilen 14-Phenylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion als farbloser Feststoff umkristallisiert, F. 143 - 144.5°.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{20}H_{27}N_3OS$ | <u>Gefunden</u> |
|---|--|-----------------|
| C | 67,19% | 67,35% |
| H | 7,61% | 7,33% |
| N | 11,76% | 11,59%. |

Beispiel 14

3,6 Teile 7-Oxyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on (hergestellt aus 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Natriumwolframat), 2,1 Teile Phenylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 75 Teilen trockenem Benzol werden 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird in 100 Teilen Wasser 18 Stunden stehengelassen. Die Mischung wird sorgfältig mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit Salzlösung gewaschen und über Magnesiumsulphat getrocknet. Eindampfen im Vakuum ergibt ein festes Material, das an Aluminiumoxid chromatographiert wird zu 7-Oxyl-14-phenylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on als blassrote Kristalle, F. 125 - 128°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{20}H_{26}N_3O_3$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 67,36% | 67,42% |
| H | 7,35% | 7,53% |
| N | 11,78% | 11,54%. |

Beispiele 15 - 19

Test in Polypropylen-Film

38 Teile Polypropylen werden mit 0,076 Teilen n-Octadecyl- β -(4'-hydroxy-3',5'-t-butylphenyl)-propionat in einer Knetmaschine 3 Minuten bei 200°C homogenisiert. 0,19 Teile des Produktes von Beispiel 1 werden zugegeben und weitere 7 Minuten homogenisiert.

Die Mischung wird zu Filmen von 0,1 mm Dicke bei 260°C für 6 Minuten durchgespresst. Die Filme werden mit kaltem Wasser abgeschreckt.

Aus der 0,1 mm Polypropylen-Folie wird ein Stück von 44 x 100 mm entnommen und in einem Fadeometer-Gerät aus einer kreisförmigen Bank von 28 alternierenden Sonnenlicht- und Schwarzlichtlampen (blacklight) belichtet. Die Sonnenlichtlampen sind 61 cm lange, 20-Watt-Fluoreszenzlampen mit Spitzenemission bei 3,100 Angström. Die Schwarzlichtlampen sind 61 cm lange, 20-Watt Ultraviolett-

lampen mit Spitzenemission bei 3,500 Angström. Die Probe rotiert konzentrisch um die Lampenbank, sodass die Belichtung davon einheitlich über die Testprobe verteilt wird.

Die belichtete Probe wird periodisch geprüft. Teile davon werden auf % Bruchdehnung geprüft, die Zeit, in der die Probe 50 % der ursprünglichen Bruchdehnung erreicht hat, wird notiert.

Gleiche Tests werden mit Polypropylenproben durchgeführt, die anstelle des Produkts aus Beispiel 1 eines aus Beispiel 3, 5, 6 oder 7 enthalten. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

| Beispiel | Additiv | <u>Faktor</u> |
|----------|------------------------|--|
| | | Zeit bis 50% der ursprüngl. Bruchdehnung (Additiv) |
| | | Zeit bis 50% der ursprüngl. Bruchdehnung (Kontrolle) |
| 19 | Produkt aus Beispiel 1 | 3,8 |
| 15 | Produkt aus Beispiel 3 | 3,1 |
| 16 | Produkt aus Beispiel 5 | 2,2 |
| 17 | Produkt aus Beispiel 6 | 3,8 |
| 18 | Produkt aus Beispiel 7 | 1,7 |

Beispiel 20

4,8 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)-penta-decan-15-thion, 2,28 Teile Methylisocyanat und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Weitere 2.28 Teile Methylisocyanat werden zugegeben und weitere 16 Stunden wird unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird 2mal aus Äthylacetat zu 14-Methylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion als farbloser Feststoff kristallisiert, F. 127° - 129°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{15}H_{25}N_3OS$ | <u>Gefunden</u> |
|---|--|-----------------|
| C | 60,99% | 60,80% |
| H | 8,53% | 8,36% |
| N | 14,19% | 13,77% |

Beispiel 21

4,44 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15on, 2,2 Teile 2,2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, 0,2 Teile Natriumcyanid und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Toluol werden 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Eindampfen im Vakuum ergibt ein festes Material, das durch Chromatographie (Aluminiumoxid) zu 2',2',4'-Trimethylhexan-1',6'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15on) als farbloser Feststoff gereinigt wird, F. 54 - 57°. Die Struktur wird mittels Massenspektrometrie m/e 655, 654, 530, 516, 488, 487, 474, 433, 432, 377, 376, 336, 335, 334, 249, 222, 193, 179 bestätigt.

Beispiel 22

4,8 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion, 2,92 Teile p-Tolyl-isocyanat, 0,2 Teile Kaliumcyanid und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol werden 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit einem Ueberschuss an Wasser behandelt und 24 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wird mit Chlorform extrahiert. Die Extrakte werden getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus Aethanol zu 5,4 Teilen 14-p-Tolylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion als farbloser Feststoff kristallisiert, F. 127° - 129°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{21}H_{29}N_3OS$ | <u>Gefunden</u> |
|---|--|-----------------|
| C | 67,90% | 67,84% |
| H | 7,87% | 8,08% |
| N | 11,31% | 11,13% |

Beispiel 23

4,8 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion, 2,6-Teile n-Hexylisocyanat, 0,2 Teile Kaliumcyanid und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Benzol wird 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird wie in Beispiel 22 behandelt und ergibt 8,0 Teile eines gelben Oels, das durch Säulenchromatographie (Silicagel) zu 5,33 Teilen 14-n-Hexylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-thion als schweres Oel gereinigt wird.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{20}H_{35}N_3OS \cdot H_2O$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 62,63% | 62,65% |
| H | 9,72% | 9,44% |
| N | 10,96% | 10,72%. |

Beispiel 24

4,44 Teile 7,14-Diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on, 3,26 Teile 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyldiisocyanat, 0,2 Teile Kaliumcyanid und eine Spur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan in 100 Teilen trockenem Toluol werden unter Rückfluss 72 Stunden erhitzt. Das feste Material wird filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zu einem schweren Öl eingedampft, das sich bald verfestigt. Die Substanz wird durch Trockensäulenchromatographie (Aluminiumoxid) zu 3,3'-Dimethoxybiphenyl-4,4'-bis-(14-carbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on) als blassgelber Feststoff gereinigt, F. über 250°C.

Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{42}H_{56}N_6O_6$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---|-----------------|
| C | 68,09% | 67,71% |
| H | 7,62% | 7,96%. |

Beispiel 25

258,9 Teile 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol, 540 Teile Bromhexan und 1000 Teile Acetonitril werden 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum

eingedampft zu einem halbfesten Material. Zugabe von Petroläther, Sdp. 40° - 60°C ergibt weiteren Niederschlag. Die Lösung wird erneut filtriert. Eindampfen des Filtrats im Vakuum ergibt eine Flüssigkeit, die bei 116°/0,1 mm zu 106,1 Teilen 1-n-Hexyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol destilliert wird.

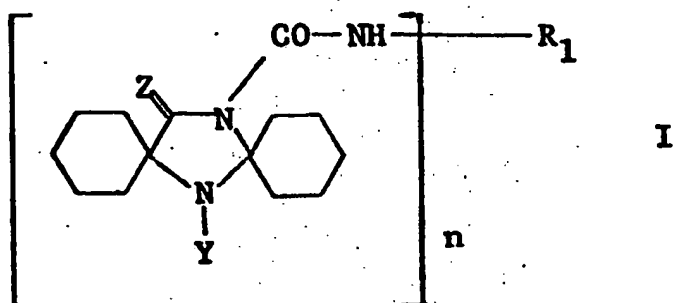
Analyse:

| | <u>Berechnet</u> für $C_{15}H_{31}NO$ | <u>Gefunden</u> |
|---|---------------------------------------|-----------------|
| C | 74,63% | 74,65% |
| H | 12,94% | 12,59% |
| N | 5,80% | 5,48% |

Patentansprüche

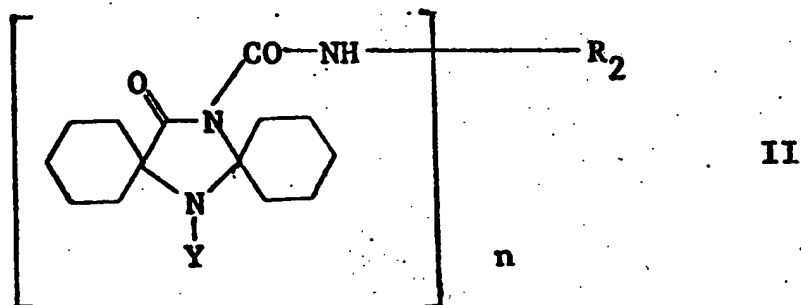
DR. EMIL DINNÉ
PATENTANWALT
DE GRUBBEN
UHLANDSTRASSE 25

1. Verbindungen der Formel



und ihre Salze, worin n 1 oder 2 ist, Y O, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen ist, Z O oder S ist, und, wenn n 1 ist, R₁ ein substituier-tes oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 20 C-Atomen ist, und, wenn n 2 ist, R₁ ein substituier-ter Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 20 C-Atomen ist.

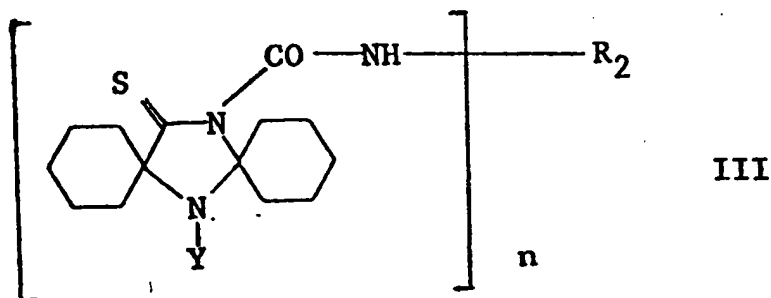
2. Verbindungen nach Anspruch 1, der Formel



worin Y und n obige Bedeutung haben, und, wenn n 1 ist, R₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 20 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 3 - 18 C-Atomen, substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 - 14 C-Atomen, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 6 - 10 C-Atomen oder Aralkyl mit 7 - 18 C-Atomen ist, und, wenn n 2 ist, R₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 2 - 20 C-Atomen, substituiertes oder unsubstituiertes Arylen mit 6 - 10 C-Atomen oder Aralkylen mit 7 - 18 C-Atomen ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten am Cycloalkyl oder Aryl R₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 12 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 - 4 C-Atomen sind.

4. Verbindung nach Anspruch 1, der Formel



worin Y, R₂ und n wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y Wasserstoff ist.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 1$ ist, und R_1 und R_2 Alkyl oder Aryl sind.
7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 2$ ist, und R_1 und R_2 Alkylen mit 2 - 6 C-Atomen oder Aralkylen mit 7 - 13 C-Atomen sind.
8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 - 7, in Form eines Salzes einer anorganischen oder organischen Säure.
9. Verbindung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ein Phosphat, Carbonat, Sulphat, Chlorid, Acetat, Stearat, Maleat, Citrat, Tartrat, Oxalat, Benzoat oder ein substituiertes Carbamat ist.
10. Verbindung nach Anspruch 1, 14-Methylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on.
11. Verbindung nach Anspruch 1, 14-Cyclohexylcarbamoyl-7,14-diazadispiro(5.1.5.2)pentadecan-15-on.
12. Mischung aus einem organischen Material und als Stabilisator einer stabilisierenden Menge einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 - 11.
13. Mischung nach Anspruch 12, worin das organische Material ein Polyolefin ist.
14. Mischung nach Anspruch 13, worin das Polyolefin ein niedrig- oder hoch-dichtes Polyäthylen oder Polypropylen, Polystyrol, ein Polymer von Buten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1, 4-Methylhexen-1,

4,4-Dimethylpenten-1 oder Co- und Terpolymer von Olefinen ist.

15. Verbindung nach Anspruch 12, worin das organische Material ein natürliches oder synthetisches Polymer ist.

16. Mischung nach Anspruch 15, worin das Polymer ein natürlicher Oder synthetischer Gummi ist.

17. Mischung nach Anspruch 16, worin der synthetische Gummi ein Mono-, Co- oder Terpolymer von Acrylnitril, Butadien und Styrol ist.

18. Mischung nach Anspruch 15, worin das synthetische Polymer Polyvinylchlorid, ein Vinylchlorid-Copolymer, Polyvinylacetat, ein Kondensationspolymer von einem Aether, Ester (abgeleitet von Carbonsäuren, Sulphonsäuren oder Carbonsäure), Amid oder Urethan, ein Polyvinylacetal, Polyacrylat, Polyamid, Harnstoffformaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Harz oder ein Cellulose-Kunststoff ist.

19. Mischung nach einem der Ansprüche 12 - 18, worin der Anteil der Verbindung der Formel I 0,01 - 5 % (Gewicht), insbesondere 0,1 - 2 % (Gewicht) des Gewichts des unbehandelten organischen Materials beträgt.